

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITEMENT DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013059 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002451

(22) Date de dépôt international : 1 août 2003 (01.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 102 35 154.6 1 août 2002 (01.08.2002) DE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHICHT, Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, 06925 Bethau (DE). IHLO, Lars [DE/DE]; An Den Linden 50, 04889 Pflückuff (DE). SCHMIDT, Uwe [DE/DE]; Oststrasse 7, 04895 Falkenberg (DE). SCHINDLER, Herbert [—/DE]; 04860 Torgau (DE).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PRESTRESSABLE LAYER SYSTEM FOR PARTITION GLASS

(54) Titre : SYSTEME DE COUCHES APTE A ETRE PRECONTRAINTE, POUR VITRAGES

WO 2004/013059 A2

(57) Abstract: The inventive prestressable and flexural layer system with a low emissivity is used for a partition glass and is provided with a functional silver layer and a metallic sacrificed layer which is made of Ti or a Ti alloy and of Zn and/or Al and arranged thereunder. Said system also comprises anti-reflection dielectric layers and an oxidised covering layer which is nitrided or oxynitrided. The metallic sacrificed layer contains chemically bound hydrogen. A ZnO layer eventually stimulated with Al and/or In is adjacent to the metallic sacrificed layer. The covering layer comprises a titanium compound. The analogous layer systems can be produced in a comparatively economical manner exhibiting a high hardness and chemical resistance. The colour parameters of said systems are easily reproducible even when they are thermally treated at a high temperature.

(57) Abrégé : Un système de couches à faible émissivité, apte à être cintré et précontraint, pour vitrages, avec de l'argent comme couche fonctionnelle, comprend une couche métallique sacrifiée, en Ti ou en un alliage de Ti et de Zn et/ou d'Al, disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitruée ou oxynitruée. La couche métallique sacrifiée contient de l'hydrogène lié chimiquement. Une couche de ZnO, éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In, est adjacente à la couche métallique sacrifiée. La couche de recouvrement est constituée d'un composé de titane. Des systèmes de couches de ce type peuvent être fabriqués de manière relativement économique et présentent une dureté élevée et une haute résistance chimique. Leurs paramètres de teinte sont bien reproductibles, même en cas de traitement thermique à haute température.

1
Système de couches apte à être précontraint,
pour vitrages

L'invention concerne un système de couches à faible émissivité, apte à être fortement sollicité thermiquement, pour vitrages, avec de l'argent comme couche fonctionnelle, une couche métallique sacrifiée disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée.

Les systèmes de couches à faible émissivité doivent pouvoir être fortement sollicités thermiquement lorsque les vitrages revêtus subissent une opération de flexion et/ou de précontrainte. Bien que des couches thermiquement stables ne soient pas nécessaires lorsque les vitrages ne sont revêtus qu'après la flexion et la précontrainte, cela présente le désavantage qu'il n'est pas toujours possible d'éviter des défauts de revêtement. Ces défauts résultent de ce que l'opération de traitement thermique entraîne souvent à la surface du verre des modifications locales qui deviennent visibles après le revêtement. En particulier, un revêtement qui précède l'opération de traitement thermique présente par ailleurs l'avantage économique de simplifier l'opération de revêtement parce que l'on peut revêtir de grands vitrages sur de grandes installations industrielles. Les formats souhaités sont ensuite découpés dans les grands vitrages revêtus et courbés et/ou précontraints de la manière accoutumée.

Des systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement sont connus en différents modes de réalisation. Dans un premier groupe de systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement, les couches antiréfléchissantes sont chacune constituées de Si_3N_4 et sont séparées de la couche fonctionnelle en argent par de minces couches métalliques sacrifiées de CrNi. Des systèmes de couches

qui présentent cette structure sont par exemple décrits dans les documents EP 0 567 735 B1, EP 0 717 014 B1, EP 0 771 766 B1, EP 0 646 551 B1 et EP 0 796 825 A2. Le système de couches décrit dans EP 0 883 585 B1 appartient également à ce groupe mais dans ce cas, la couche métallique sacrifiée est constituée de Si. Bien que de tels systèmes de couches soient thermiquement très stables, ils sont très coûteux à fabriquer à cause des problèmes connus qui se posent lors de la pulvérisation de nitrides. En outre, la pulvérisation de couches de Si_3N_4 relativement épaisses reste problématique à cause des contraintes mécaniques dans les couches.

15 Au deuxième groupe de systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement appartiennent ceux qui, en plus de couches nitrurées telles que Si_3N_4 ou AlN, présentent également des couches oxydées, en particulier dans la zone de la couche de recouvrement.

20 DE 196 40 800 C2 décrit par exemple un système de couches dans lequel une couche intermédiaire en nitride ou oxynitride du métal de la couche métallique sacrifiée est disposée entre la couche métallique de blocage et la couche de recouvrement oxydée ou nitrurée. Un autre système de couches de ce type, connu à partir de DE 101 05 199 C1, se caractérise en ce qu'une couche en Si_3N_4 ou AlN est disposée entre la couche d'argent et la couche métallique sacrifiée. Dans le système de couches connu à partir de EP 30 0 834 483 B1, une couche intermédiaire en TiO_2 d'une épaisseur d'au moins 5 nm est disposée entre une couche métallique sacrifiée en Ti et la couche de recouvrement, et une couche de recouvrement en oxyde, nitride ou oxynitride de Bi, Sn, Zn ou d'un mélange de ces métaux est disposée sur cette couche intermédiaire. Tant les couches intermédiaires en Si_3N_4 ou AlN que des couches épaisses en TiO_2 sont compliquées à fabriquer. En outre, des couches épaisses à haut indice de

réfraction en TiO_2 imposent des exigences élevées à la régularité de l'épaisseur de la couche, et déjà de faibles écarts d'épaisseur de la couche peuvent entraîner des erreurs de teinte après l'opération de 5 précontrainte.

Dans un troisième groupe de systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement, les couches individuelles sont constituées de couches purement 10 oxydées, à l'exception de la couche fonctionnelle et de la couche métallique sacrifiée. Comme des couches oxydées peuvent la plupart du temps être pulvérisées sans problème, de tels systèmes de couches sont 15 économiques à fabriquer. Cependant, dans ce cas, la couche métallique sacrifiée présente une épaisseur relativement grande. Un système de couches de ce type est par exemple décrit dans DE 198 52 358 C1. Le métal sacrifié est dans ce cas constitué d'un alliage 20 d'aluminium avec un ou plusieurs des éléments Mg, Mn, Cu, Zn et Si comme composants d'alliage.

Dans EP 0 233 003 B1, on décrit également un système de couches purement oxydé pour vitrages, qui doit convenir 25 à une opération de flexion et/ou de précontrainte. Dans ce système de couches connu, une couche en Al, Ti, Zn ou Ta d'une épaisseur de 4 à 15 nm est disposée au-dessus de la couche d'argent. De préférence, une couche en Al, Ti, Zn ou Ta est également disposée en dessous de la couche d'argent.

30 Dans DE 39 41 027 C2 est décrit un système de couches oxydées qui doit convenir pour la flexion et/ou la précontrainte. Dans ce système de couches connu, en dessous de la couche d'argent est disposée une couche de ZnO d'une épaisseur d'au plus 15 nm, et le recouvrement de la couche d'argent est un oxyde d'un métal sacrifié du groupe du titane, de l'aluminium, de l'acier inoxydable, du bismuth, du zinc ou de mélanges 35

de ces oxydes, qui est formé par dépôt du métal sacrifié et sa conversion en oxyde.

La teinte de réflexion de tous les systèmes de couches connus se modifie de manière plus ou moins nettement visible après le traitement thermique nécessaire pour la flexion et/ou la précontrainte des vitrages. En règle générale, ils présentent en outre une émissivité accrue après le traitement thermique et une proportion accrue de diffusion de la lumière. A cause de la modification de la teinte de réflexion, on reconnaît à l'oeil nu des vitrages revêtus et traités thermiquement qui sont incorporés dans une même façade à côté de vitrages non traités thermiquement mais présentant le même système de couches. Dans ce but, il faut par conséquent un autre système de couches apte à être précontraint, dont les propriétés soient comparables à celles d'un système de couches non traité thermiquement.

20

Le respect simultané des trois conditions importantes, à savoir le maintien d'une teinte de réflexion étroitement définie ainsi que si possible aucune augmentation ou uniquement une faible augmentation de la proportion de lumière diffusée et de l'émissivité par l'opération de traitement thermique est d'autant plus difficile à atteindre que les exigences en termes de neutralité de teinte du système de couches sont plus élevées.

30

Le problème à la base de l'invention consiste donc à mettre au point un système de couches de teinte neutre avec des couches antiréfléchissantes essentiellement oxydées qui, après une opération de traitement thermique par exemple nécessaire pour la courbure et/ou la précontrainte du vitrage, présentent en réflexion essentiellement les mêmes paramètres de teinte qu'un système de couches oxydé prédéterminé et non traité

thermiquement, et dans lequel le traitement thermique augmente aussi peu que possible la proportion de lumière diffusée et l'émissivité. En même temps, le système de couches devra présenter une dureté élevée et 5 une haute résistance chimique.

Selon l'invention, ce problème est résolu en ce que la couche métallique sacrifiée est constituée de Ti ou d'un alliage de Ti et de Zn et/ou Al, et contient de 10 l'hydrogène lié chimiquement, en ce qu'une couche en ZnO éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In se raccorde à la couche métallique sacrifiée et en ce que la couche de recouvrement est constituée d'un composé du titane.

15

Des systèmes de couches présentant la structure selon l'invention peuvent être fabriqués de manière relativement économique et présentent une dureté élevée et une haute résistance chimique. Mais en particulier, 20 ils se caractérisent par le fait qu'avec une opération de traitement thermique même à haute température, leur aspect coloré peut être modifié de façon contrôlée et bien reproductible et qu'ils ne présentent qu'une très faible augmentation de la proportion de lumière 25 diffusée et une faible émissivité.

À l'évidence, la composition de la couche de métal sacrifié qui est pulvérisée dans une atmosphère de gaz de travail d'Ar/H₂, joue un rôle particulier. Comme le 30 Ti métallique a la propriété de se lier à l'hydrogène, l'effet de protection de la couche métallique sacrifiée vis-à-vis de la couche d'argent est encore renforcé par un "tampon d'hydrogène" réducteur. L'hydrogène de la couche métallique sacrifiée peut être détecté à l'aide 35 de méthodes analytiques appropriées.

Des alliages de titane contenant de 50 à 80 % en poids de Ti et de 20 à 50 % en poids d'Al se sont par exemple

avérés convenir particulièrement bien pour la couche métallique sacrifiée.

L'agencement de la couche de ZnO éventuellement dopée à l'Al ou à l'In directement sur la couche métallique sacrifiée contribue considérablement au résultat souhaité. Cette couche de ZnO peut présenter une épaisseur telle qu'elle constitue déjà elle-même la couche antiréfléchissante, de sorte que la couche de recouvrement suit immédiatement cette couche de ZnO. Cependant, il est également possible de ne prévoir qu'une couche de ZnO relativement mince qui agit alors comme couche partielle de la couche antiréfléchissante, tandis que la couche partielle de la couche antiréfléchissante qui s'y raccorde est par exemple constituée de SnO₂. Mais dans ce cas, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche de ZnO atteigne au moins 3 nm.

La couche de recouvrement du système de couches est de préférence un oxyde mixte à structure en spinelles, mais des alliages binaires du type Ti/Al conviennent également. Les composés suivants conviennent particulièrement bien pour la couche de recouvrement:

ZnO:Al/TiO₂, ZnO:Al/Ti, Zn_xSn_yO_z/TiO₂, Zn_xSn_yO_z/Ti, Zn_xTi_yAl_zO_r, Ti_xAl_yO_z, Ti_xAl_y, Ti_xAl_yN_z, Ti_xAl_yO_zN_r, Zn_xSn_ySb_zO_r/TiO₂, Zn_xSn_ySb_zO_r/Ti ou Zn_xSn_yAl_zO_r/TiO₂. Comme il s'agit ici d'alliages de titane, ils représentent l'état de la couche de recouvrement avant l'opération de traitement thermique au cours de laquelle ils sont ensuite convertis en la forme oxydée.

Des compositions préférées de la couche métallique sacrifiée et des autres couches du système de couches ainsi que les plages préférées d'épaisseur des couches individuelles ressortent des revendications dépendantes.

L'invention est ci-dessous décrite plus en détail à l'aide d'un exemple de réalisation qui est comparé à un exemple comparatif de l'état de la technique. Pour évaluer les propriétés des couches, on exécute les 5 mesures et les tests ci-dessous sur le vitrage revêtu.

A. Mesure de la transmission T à 550 nm d'un vitrage revêtu

10 B. Mesure des paramètres de teinte de la réflexion dans un système de laboratoire (DIN 5033), et on utilise comme référence de teinte un étalon ISO zéro. Sur les paramètres de teinte de cet étalon de référence, il faut maintenir des valeurs fixes de tolérance Δ qui 15 sont définies de la façon suivante pour le système de couches concerné ici, à l'état précontraint:
 $\Delta L = \pm 3,0$; $\Delta a = \pm 1,4$; $\Delta b = -3,5$ à $+1,0$

20 C. Mesure de la résistance électrique superficielle à l'aide des appareils FPP 5000 Veeco Instr. et l'appareil manuel de mesure SQO HM-1

25 D. Mesure de l'émissivité E avec l'appareil Sten Löfving MK2

E. Test de ressusage à l'eau selon DIN 50017 avec évaluation visuelle

30 F. Mesure de la résistance électrochimique (test EMK); ce test est décrit dans Z. Silikattechnik 32 (1981), page 216. Le test permet une conclusion sur la qualité de la passivation de la couche de recouvrement située au-dessus de la couche d'argent, ainsi que sur le comportement à la corrosion de la couche d'Ag

35 G. Test de lavage Erichsen selon ASTM 2486, évaluation visuelle

H. Mesure de la dureté au striage; on tire sur la couche à une vitesse définie une aiguille sollicitée par un poids. Le poids en g pour lequel des traces de rayures sont visibles sert de mesure de la dureté au striage

I. Mesure de la lumière diffusée, en %, avec un appareil de mesure de lumière diffusée de la firme Gardner.

10

Exemple comparatif

Sur une installation industrielle de revêtement en continu, on applique le système de couches ci-dessous, de l'état de la technique (DE 39 41 027) à l'aide du procédé de pulvérisation cathodique réactive soutenue par champ magnétique sur du verre flotté, l'épaisseur des couches individuelles étant donnée chaque fois en nm:

20 verre/3TiO₂/22SnO₂/13ZnO:Al/12Ag/5TiAl/20SnO₂/10TiO₂

La couche de ZnO:Al est pulvérisée en condition réactive à partir d'une cible de ZnAl métallique avec 2 % en poids d'Al. La couche métallique sacrifiée est pulvérisée à partir d'une cible métallique qui contient 64 % en poids de Ti et 36 % en poids d'Al. La couche de recouvrement est déposée par pulvérisation réactive à partir d'une cible de titane métallique.

30 L'exécution des tests ci-dessus sur plusieurs échantillons avant le traitement thermique donne en moyenne les valeurs suivantes:

A. Transmission	T ₅₅₀ = 76 - 77 %
B. Paramètres teinte	ΔL -0,1 Δa 4,47 Δb -5,31
C. Résistance superficielle	R = 6,8 - 6,9 Ω

D. Emissivité	E = 7,8
E. Test de ressuage à l'eau	taches rouges
F. Test EMK	140 mV
G. Test de lavage	début de décollement de la couche après 350 passes
H. Dureté au striage	60 - 210 g
I. Lumière diffusée	0,17 %

Plusieurs échantillons divers revêtus, d'une taille de 60 x 80 cm, sont chauffés à 680 - 700° C et précontraints par refroidissement brutal. Sur les 5 verres précontraints, on exécute ensuite les tests et mesures décrits plus loin. Le test de ressuage à l'eau, le test EMK, le test de lavage et le test de dureté au striage ne sont pas exécutés, parce que, par expérience, on sait que ces valeurs ne se détériorent 10 pas après l'opération de traitement thermique. Les tests exécutés donnent le résultat suivant:

A. Transmission	$T_{550} = 88,5 \%$
B. Paramètres de teinte	ΔL 1,3 Δa 1,56 Δb -3,95
C. Résistance superficielle	$R = 4,0 - 4,6 \Omega$
D. Emissivité	E = 5,8 - 6,8 %
I. Lumière diffusée	0,35 %

15 L'augmentation suite au traitement thermique de la proportion de lumière diffusée, de 0,17 % à 0,35 % est encore tolérable. Une émissivité de 5,8 - 6,8 % est cependant trop élevée pour fabriquer des vitrages isolants présentant une valeur de k de 1,1 W/m²K. Les paramètres de teinte après la précontrainte sont situés 20 en dehors des limites de tolérance. Les vitrage présentent en réflexion un aspect visuel bleu-rougeâtre. De larges variations de l'épaisseur des différentes couches ne permettent pas davantage

d'obtenir une teinte de réflexion de couleur neutre avec les valeurs de teinte visées.

Exemple de réalisation

5 Sur la même installation de revêtement que celle de l'exemple comparatif, on fabrique le système de couches ci-dessous, selon l'invention, en utilisant tant pour le dépôt de la couche métallique sacrifiée que pour le dépôt de la couche de recouvrement une cible métallique
10 constituée d'un alliage de 64 % en poids de Ti et de 36 % en poids d'Al:

verre/25SnO₂/9ZnO:Al/11,5Ag/2TiAl(TiH_x)/5ZnO:Al/33SnO₂/3Ti_xAl_yO_zN_r

15 Le dépôt de la couche métallique sacrifiée s'effectue dans un mélange de gaz de travail d'Ar/H₂ (90/10 % en volume) et le dépôt de la couche de recouvrement oxynitrurée dans un mélange de gaz de travail
20 d'Ar/N₂/O₂.

Les mesures et les tests sur le vitrage revêtu avant le traitement thermique donne les valeurs suivantes:

25

A. Transmission	T ₅₅₀ = 78,3 %
B. Paramètres teinte	ΔL -0,9 Δa 2,80 Δb -3,8
C. Résistance superficielle	R = 5,7 Ω
D. Emissivité	E = 6,6 - 6,7 %
E. Test de ressuage à l'eau	sans défaut
F. Test EMK	-64 mV
G. Test de lavage	pas de griffe après 1 000 passes
H. Dureté au striage	150 - 260 g
I. Lumière diffusée	0,18 %

Après la précontrainte, on exécute sur plusieurs échantillons les mêmes mesures et les mêmes tests que 5 pour les vitrages précontraints de l'exemple comparatif. Les tests donnent le résultat suivant:

A. Transmission	$T_{550} = 88,3 \%$
B. Paramètres de teinte	$\Delta L \ 1,0$ $\Delta a \ 1,2$ $\Delta b \ -2,4$
C. Résistance superficielle	$R = 3,6 - 4,0 \Omega$
D. Emissivité	$E = 4,8 - 5,0 \%$
I. Lumière diffusée	0,27 %

Tant sur la couche non traitée thermiquement que sur la 10 couche traitée thermiquement, les valeurs obtenues permettent de constater de nettes améliorations. En particulier, la couche traitée thermiquement satisfait les paramètres de teinte prédéterminés. La teinte de 15 réflexion est nettement plus neutre que dans l'exemple comparatif. La dépendance fonctionnelle entre la résistance superficielle et l'émissivité correspond mieux à la dépendance physique et permet de fabriquer des vitrages isolants présentant une valeur de k de 1,1 W/m^2K . La proportion de lumière diffusée est 20 nettement moins augmentée par le traitement thermique que dans l'exemple comparatif. Cela indique que la couche d'Ag n'est que légèrement déstructurée. Le résultat des autres tests, par exemple le test de ressuage à l'eau, le test EMK, le test de lavage et le 25 test de dureté au striage qui ont été exécutés sur les échantillons non traités thermiquement sont supérieur à la moyenne. Le système de couches peut être fabriqué de façon stable et reproductible sur une installation industrielle de revêtement.

REVENDICATIONS

1. Système de couches à faible émissivité, apte à être fortement sollicité thermiquement, pour vitrages, avec 5 de l'argent comme couche fonctionnelle, une couche métallique sacrifiée disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée, caractérisé en ce que la couche métallique 10 sacrifiée est constituée de Ti ou d'un alliage de Ti et de Zn et/ou Al et contient de l'hydrogène lié chimiquement, en ce qu'une couche de ZnO éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In se raccorde à la couche métallique sacrifiée et en ce que la couche de 15 recouvrement est constituée d'un composé du titane.
2. Système de couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche métallique sacrifiée est constituée d'un alliage TiAl contenant de 20 à 50 % 20 en poids d'Al.
3. Système de couches selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche métallique sacrifiée présente une épaisseur de couche de 1 à 5 nm. 25
4. Système de couches selon la revendication 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de ZnO contient de 0,5 à 10 % en poids d'Al et/ou d'In.
5. Système de couches selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche de ZnO présente une épaisseur d'au moins 3 nm. 30
6. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une couche de SnO₂, de Si₃N₄, de ZnO, d'Al₂O₃ et/ou de SiO₂ est disposée comme couche partielle de la couche diélectrique supérieure antiréfléchissante entre la couche de ZnO et la couche 35

de recouvrement.

7. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche de recouvrement 5 est constituée de $ZnO:Al/TiO_2$, $ZnO:Al/Ti$, $Zn_xSn_yO_z/TiO_2$, $Zn_xSn_yO_z/Ti$, $Zn_xTi_yAl_zO_r$, $Ti_xAl_yO_z$, Ti_xAl_y , $Ti_xAl_yN_z$, $Ti_xAl_yO_zN_r$, $Zn_xSn_ySb_zO_r/TiO_2$, $Zn_xSn_ySb_zO_r/Ti$ ou $Zn_xSn_yAl_zO_r/TiO_2$.

10 8. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par la structure de couche verre- SnO_2 - $ZnO:Al-Ag-TiAl(TiH_x)-ZnOAl-SnO_2Ti_xAl_yO_zN_r$.